

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005614

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-082145  
Filing date: 22 March 2004 (22.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

18.03.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    3 月 2 2 日  
Date of Application:

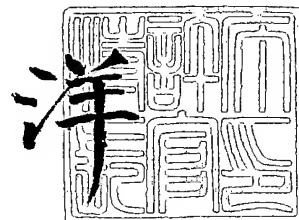
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 8 2 1 4 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 4 - 0 8 2 1 4 5 ]

出      願      人                      住友化学株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    2 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



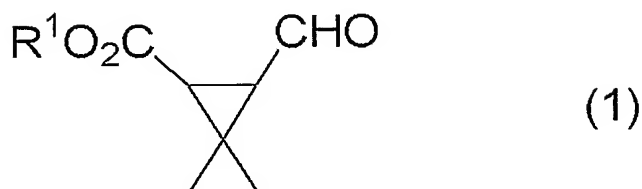
【書類名】 特許願  
【整理番号】 P156896  
【提出日】 平成16年 3月22日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C 47/235  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社  
                    内  
    【氏名】 吉川 享志  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002093  
    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100093285  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 久保山 隆  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100113000  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 中山 亨  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100119471  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 榎本 雅之  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 010238  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0212949

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

アミン化合物の存在下に、式 (1)

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるホルミルシクロプロパン化合物と、式 (2)

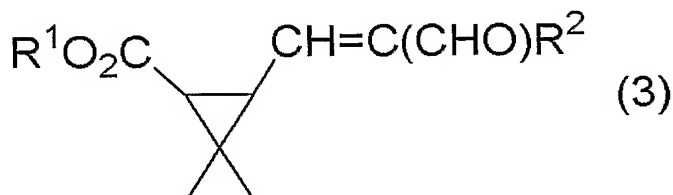
【化 2】



(式中、 $\text{R}^2$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるアルデヒド化合物とを反応させることによる式 (3)

【化 3】



(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  はそれぞれ上記と同一の意味を表す。)

で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物の製造方法。

【請求項 2】

酸を添加して実施する請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

酸がカルボン酸である請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

式 (2) で示されるアルデヒド化合物がプロパナール ( $\text{R}^2$  = メチル基) である請求項 1 に記載の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物の製造方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

例えば、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エステルのような(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物は、ピレスロイド系家庭用防疫薬、殺虫剤等の合成中間体として極めて重要な化合物であり、その製造方法としては、例えば、二酸化セレンを用いて菊酸エステルを酸化する方法(例えば、非特許文献1参照。)等が知られている。しかしながら、この方法では毒性の高い二酸化セレンを用いる必要があり、しかもその収率は必ずしも満足できるものではなく、工業的な製造方法としては充分なものではなかった。

【0003】

【非特許文献1】J. Chem. Soc. (C), 1076 (1970)

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

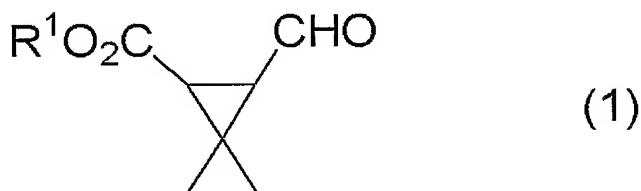
このような状況のもと、本発明者は、上記のような(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物の工業的な製造方法について鋭意検討したところ、二酸化セレン等の毒性の高い化合物を用いることなく、効率よく製造できる方法を見だし、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち本発明は、アミン化合物の存在下に、式(1)

【化1】



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアララルキル基を表す。)

で示されるホルミルシクロプロパン化合物と、式(2)

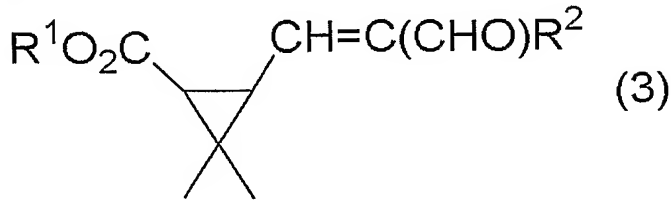
【化2】



(式中、 $\text{R}^2$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアララルキル基を表す。)

で示されるアルデヒド化合物とを反応させることによる式(3)

## 【化3】



(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  はそれぞれ上記と同一の意味を表す。)  
 で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物の製造方法を提供するものである。

## 【発明の効果】

## 【0006】

本発明によれば、ピレスロイド系家庭用防疫薬、殺虫剤等の合成中間体として、極めて重要な化合物である 2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エステルのような (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物を工業的に有利に製造することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0008】

本発明は、アミン化合物の存在下に、式 (1) で示されるホルミルシクロプロパン化合物 (以下、ホルミルシクロプロパン化合物 (1) と略記する。) と、式 (2) で示されるアルデヒド化合物 (以下、アルデヒド化合物 (2) と略記する。) とを反応させることにより実施される。

## 【0009】

ホルミルシクロプロパン化合物 (1) の式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラールキル基を表す。

## 【0010】

置換されていてもよいアルキル基のうち、無置換のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、メンチル基等の炭素数 1~10 の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基が挙げられる。また、これらのアルキル基は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；例えばフェノキシ基等のアリールオキシ基；例えばベンジルオキシ基等のアラールキルオキシ基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルキル基としては、例えばクロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基、フェノキシメチル基、ベンジルオキシメチル基等が挙げられる。

## 【0011】

置換されていてもよいアルケニル基のうち、無置換のアルケニル基としては、例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-シクロヘキセニル基等の炭素数 1~10 の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルケニル基が挙げられる。また、これらのアルケニル基は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；例えばフェノキシ基等のアリールオキシ基；例えばベンジルオキシ基等のアラールキルオキシ基；例えばフェニル基等のアリール基；な

どの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルケニル基としては、例えば 2-クロロビニル基、3-フルオロ-1-プロペニル基、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基、2-フェニルビニル基、3-クロロ-2-プロペニル基、3-フルオロ-2-プロペニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、4-メトキシ-2-ブテニル基、4-フェノキシ-2-ブテニル基、4-ベンジルオキシ-2-ブテニル基、3-フェニル-2-プロペニル基等が挙げられる。

#### 【0012】

置換されていてもよいアルキニル基のうち、無置換のアルキニル基としては、例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、2-ペンチニル基、4-メチル-2-ペンチニル基等の炭素数 1~10 の直鎖状、分枝鎖状のアルキニル基が挙げられる。また、これらのアルキニル基は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基；例えばフェノキシ基等のアリールオキシ基；例えばベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基；例えばフェニル基等のアリール基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルキニル基としては、例えば 3-クロロ-1-プロピニル基、1-フルオロ-2-プロピニル基、2-フェニルエチニル基、4-メトキシ-2-ブチニル基、4-フェノキシ-2-ブチニル基、4-ベンジルオキシ-2-ブチニル基等が挙げられる。

#### 【0013】

置換されていてもよいアリール基のうち、無置換のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等の炭素数 6~10 のアリール基が挙げられる。また、これらのアリール基は、例えば上記置換されていてもよいアルキル基、上記アルコキシ基、上記アリールオキシ基、上記アラルキルオキシ基等の置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアリール基としては、例えば 2-クロロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基等が挙げられる。

#### 【0014】

置換されていてもよいアラルキル基とは、上記置換されていてもよいアルキル基が上記置換されていてもよいアリール基で置換されたものを表わし、例えばベンジル基、フェニルエチル基、クロロベンジル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル基等が挙げられる。

#### 【0015】

かかるホルミルシクロプロパン化合物 (1) としては、例えば 2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 n-プロピル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソプロピル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 n-ブチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソブチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 tert-ブチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (2-プロペニル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (2-プロピニル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸フェニル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (1-ナフチル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (2-ナフチル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸ベンジル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (3-フェノキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベン

ジル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル)等が挙げられる。

#### 【0016】

ホルミルシクロプロパン化合物(1)は、そのシクロプロパン環上に2つの不斉炭素原子を有しており4種類の異性体が存在するが、本発明には、単独の異性体として用いてもよいし、任意の割合での混合物として用いてもよい。

#### 【0017】

かかるホルミルシクロプロパン化合物(1)は、例えば2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパン化合物をオゾン酸化する方法(例えば、特公昭46-24695号公報参照。)あるいはルテニウム触媒と過ヨウ素酸ナトリウムを用いて酸化する方法(例えば、特開2003-267915号公報参照。)などの公知の方法により得ることができる。

#### 【0018】

アルデヒド化合物(2)の式中、 $R^2$ は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。ここで、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基は、それぞれ前記したものと同一のものが挙げられる。

#### 【0019】

かかるアルデヒド化合物(2)としては、例えばアセトアルデヒド、プロパナール、ブタナール、ヘキサナール、シクロヘキシルアセトアルデヒド、3-メチルブタナール、3, 3-ジメチルブタナール、3, 3, 3-トリフルオロプロパナール、3-メトキシプロパナール、フェニルアセトアルデヒド、3-フェニルプロパナール、トランス-3-ヘキセナール、トランス-4-フェニル-3-ブテナール、3-ブチナール、3-ペンチナール、4-ペンチナール、5-クロロ-3-ペンチナール、4-フェニル-3-ブチナール等が挙げられる。

#### 【0020】

かかるアルデヒド化合物(2)は、市販のものを用いてもよいし、種々の公知の方法により製造したものを用いてもよい。

#### 【0021】

アルデヒド化合物(2)の使用量は、ホルミルシクロプロパン化合物(1)に対して、通常0.7モル倍以上、好ましくは1モル倍以上であり、上限は特にないが、あまり多すぎると経済性、生産性の点で不利になるため、実用的にはホルミルシクロプロパン化合物(1)に対して、5モル倍以下、好ましくは2モル倍以下程度である。

#### 【0022】

本反応に用いられるアミン化合物としては、例えばピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン等の2級アミン；例えばn-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、アニリン等の1級アミン；が挙げられ、なかでもピロリジンおよびピペリジンが好ましい。かかるアミン化合物は、後述する酸と塩を形成していてもよい。アミン化合物の使用量は、ホルミルシクロプロパン化合物(1)に対して、通常0.05モル倍以上、好ましくは0.1モル倍以上であり、その上限は特にないが、あまり多すぎると経済的に不利になりやすいので、実用的には0.5モル倍以下、好ましくは0.3モル倍以下程度である。

#### 【0023】

本反応において、反応性を向上させるために、酸を添加して実施することもできる。この場合に添加する酸は、通常、ブレンステッド酸であり、例えばりん酸、炭酸等の無機酸；例えば酢酸、プロパン酸、ヘキサン酸等の飽和脂肪族カルボン酸；例えば安息香酸、サリチル酸等の芳香族カルボン酸；例えばマレイン酸、フマル酸等の不飽和脂肪族カルボン



酸；例えばマンデル酸、酒石酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸；例えば3, 3-ジメチルシクロプロパン-1, 2-ジカルボン酸、3-(メトキシカルボニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸等のホルミルシクロプロパン化合物(1)が酸化された構造を有するシクロプロパンカルボン酸；などが挙げられる。好ましくは、飽和脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、シクロプロパンカルボン酸等のカルボン酸である。かかる酸の使用量は、通常、アミン化合物に対して0.01~2モル倍であり、好ましくは、0.05~1モル倍程度である。

#### 【0024】

ホルミルシクロプロパン化合物(1)とアルデヒド化合物(2)との反応は、無溶媒で実施することもできるが、通常は溶媒の存在下で実施する。かかる反応に用いる溶媒としては、例えば水；例えばトルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；例えば酢酸エチル、炭酸ジメチル等のエステル溶媒；例えばジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒；例えばアセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒；例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール溶媒；などが挙げられる。また、それらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上の溶媒を混合して用いてもよい。かかる溶媒の使用量は特に制限されないが、ホルミルシクロプロパン化合物(1)に対して、通常0.5~10重量倍、好ましくは1~5重量倍程度である。

#### 【0025】

反応温度は、通常0~120℃の範囲であり、好ましくは30~70℃程度の範囲である。

#### 【0026】

本反応における混合順序は特に限定されないが、ホルミルシクロプロパン化合物(1)とアミン化合物を必要により溶媒に溶解させた混合液中に、アルデヒド化合物(2)を加えていくことが好ましい。その場合、アルデヒド化合物(2)は、そのまま用いてもよいし、上記反応溶媒に希釈して用いてもよい。アルデヒド化合物(2)は通常1時間以上、好ましくは3時間以上かけて加えられ、その上限は特に制限されず、生産性等により適宜選択すればよい。酸を添加する場合には、アルデヒド化合物(2)を加える前の混合液中に添加しておくことが好ましい。

#### 【0027】

反応終了後、例えばトルエン、シクロヘキサン、モノクロロベンゼン等の水と混和しない溶媒を用いた場合は、反応により生成した水を分液により取り除くことにより；例えばアセトニトリル、メタノール等の水と混和する溶媒を用いた場合は、濃縮により水と混和する溶媒を取り除いた後、例えばトルエン、キシレン等の水と混和しない溶媒を用いて抽出操作を行うことにより；無溶媒で反応を実施した場合は、例えばトルエン、キシレン等の水と混和しない溶媒を用いて抽出操作を行うことにより；目的とする式(3)で示される(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(以下、(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(3)と略記する。)を含む有機層を得ることができる。得られた(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(3)を含む有機層を、必要に応じて、例えば水、炭酸ナトリウム水溶液等で洗浄した後、濃縮処理することにより、(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(3)を取り出すことができる。取り出した(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(3)は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィー等の通常の精製手段によりさらに精製してもよい。

#### 【0028】

かくして得られる(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(3)としては、例えば2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパン

カルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸n-プロピル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソプロピル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸n-ブチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソブチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸tert-ブチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2-プロペニル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2-プロピニル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸フェニル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(1-ナフチル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸ベンジル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(3-フェノキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル)、

**【0029】**

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

**【0030】**

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

**【0031】**

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

**【0032】**

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

**【0033】**

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

**【0034】**

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3-フェニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3-フェニル-1-プロペニル)

) シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3-フェニル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エチル等が挙げられる。

#### 【0035】

本反応において、光学活性なホルミルシクロプロパン化合物(1)を用いれば、通常、光学活性な(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(3)が得られる。

#### 【実施例】

#### 【0036】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、分析はガスクロマトグラフィーによりおこなった(内部標準法)。

#### 【0037】

##### 実施例 1

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチル 20.0 g (含量: 98.0 重量%) にトルエン 20 g、ピロリジン 0.89 g を加えた後、プロパナール 8.0 g とトルエン 24 g の混合溶液を内温 60℃ で 6 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、生成した水を取り除き、有機層を水 20 g で 2 回洗浄、分液し、次いで 20 重量%炭酸ナトリウム水溶液 20 g で 1 回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、油状物 25.1 g を得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量: 91.5 重量%。

収率: 93%。

#### 【0038】

##### 実施例 2

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチル 20.0 g (含量: 98.0 重量%) にトルエン 20 g、ピロリジン 0.89 g および酢酸 0.38 g を加えた後、プロパナール 8.0 g とトルエン 24 g の混合溶液を内温 60℃ で 6 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、生成した水を取り除き、有機層を水 20 g で 2 回洗浄、分液し、次いで 20 重量%炭酸ナトリウム水溶液 20 g で 1 回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、油状物 25.4 g を得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量: 92.1 重量%。

収率: 95%。

#### 【0039】

##### 実施例 3

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチルのトルエン溶液 163.2 g (含量: 39.1 重量%) にピロリジン 5.4 g、酢酸 4.3 g を加えた後、プロパナール 33.7 g とトルエン 40 g の混合溶液を内温 40℃ で 10 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水 30 g で 3 回洗浄、分液し、次いで 20 重量%炭酸ナトリウム水溶液 30 g で 1 回洗浄、分液した後に、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、油状物 96.8 g を得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量: 79.0 重量%。

収率: 95%。

#### 【0040】

##### 実施例 4

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチルのトルエン溶液 7.0 g (含量: 65.7 重量%) にトルエン 7 g、ピロリジン 0.78 g および酢酸 0.51 g を加えた後、プロパナール 5.5 g とトルエン 31 g の混合溶液を内温 40℃ で 5 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水 10 g で 2 回洗浄、分液した後に、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、油状物 9.2 g を得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量: 57.9重量%

収率: 92%。

【0041】

実施例 5

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチルのトルエン溶液 5.4 g (含量: 65.7重量%) にトルエン 4 g、n-ブチルアミン 0.32 g および酢酸 0.27 g を加えた後、プロパナール 3.9 g とトルエン 3.9 g の混合溶液を内温 40℃ で 8 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水 10 g で 2 回洗浄、分液した後に、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、油状物 6.1 g を得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量: 57.8重量%。

収率: 79%。

【0042】

実施例 6

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチルのシクロヘキサン溶液 51.0 g (含量: 34.1重量%) にピロリジン 1.6 g、酢酸 1.2 g を加えた後、プロパナール 9.7 g とシクロヘキサン 17 g の混合溶液を内温 40℃ で 4 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水 9 g で 3 回洗浄、分液し、次いで 20 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 9 g で 1 回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、油状物 23.5 g を得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量: 84.5重量%。

収率: 91%。

【0043】

実施例 7

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチルのモノクロロベンゼン溶液 80.0 g (含量: 25.9重量%) にピロリジン 1.9 g、酢酸 1.4 g を加えた後、プロパナール 11.5 g とモノクロロベンゼン 21 g の混合溶液を内温 40℃ で 4 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水 10 g で 3 回洗浄、分液し、次いで 20 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 10 g で 1 回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、油状物 28.3 g を得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量: 88.0重量%。

収率: 96%。

【0044】

実施例 8

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチル 21.0 g (含量: 98.0重量%) にアセトニトリル 4.2 g、ピロリジン 1.9 g および酢酸 1.4 g を加えた後、プロパナール 11.5 g とアセトニトリル 21 g の混合溶液を内温 40℃ で 4 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、アセトニトリルを減圧下で濃縮し、トルエン 210 g を加え、水 10 g で 3 回洗浄、分液し、次いで 20 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 10 g で 1 回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で再度濃縮処理し、油状物 27.1 g を得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量: 76.7重量%。

収率: 80%。

【0045】

実施例 9

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチル 21.0 g (含量：98.0 重量%) にメタノール 42 g、ピロリジン 1.9 g および酢酸 1.4 g を加えた後、プロパナール 11.5 g とメタノール 21 g の混合溶液を内温 40℃ で 4 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、メタノールを減圧下で濃縮し、トルエン 210 g を加え、水 10 g で 3 回洗浄、分液し、次いで 20 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 10 g で 1 回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で再度濃縮処理し、油状物 24.7 g を得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量：74.6 重量%。

収率：71%。

#### 【0046】

##### 実施例 10

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチルのトルエン溶液 6.5 g (含量：65.7 重量%) にトルエン 4 g、ピロリジン 0.36 g および安息香酸 0.63 g を加えた後、プロパナール 2.6 g とトルエン 20 g の混合溶液を内温 40℃ で 6 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、生成した水を取り除き、有機層を水 20 g で 2 回洗浄、分液し、次いで 20 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 20 g で 1 回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、油状物 6.2 g を得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量：82.0 重量%。

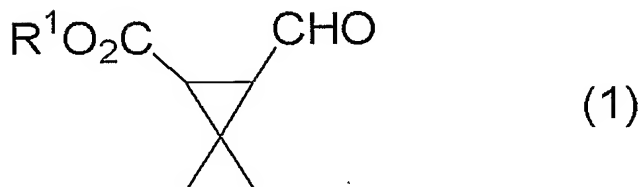
収率：94%。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物の工業的な製造方法を提供すること。

【解決手段】 アミン化合物の存在下に、式 (1)



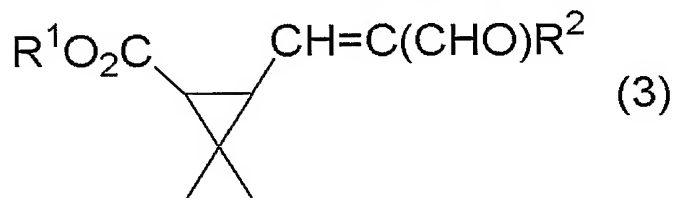
(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるホルミルシクロプロパン化合物と、式 (2)



(式中、 $\text{R}^2$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるアルデヒド化合物とを反応させることによる式 (3)



(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  はそれぞれ上記と同一の意味を表す。)

で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物の製造方法。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 0 8 2 1 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号  
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号  
氏 名 住友化学株式会社